Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber mehrkernige komplexe Kobaltselenate.

Auszug aus der Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau
vorgelegt und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht
von

Gerhard Dirska.

Promotion: 19. Mai 1923.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schles. Buchdruckerei u. Verlag Karl Vater, Breslau 10, Matthiasstr. 12.

Lebenslauf.

Ich, Gerhard Dirska, katholischer Konfession, bin am 1. Juni 1896 zu Eintrachthütte, Kr. Beuthen O/S. als Sohn des Lehrers Karl Dirska und seiner Ehefrau Elise, geb. Kurek geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich in die Sexta des Kgl. Gymnasiums zu Königshütte ein, das ich im Herbst 1914 nach bestandener Notreifeprüfung verließ, um am Kriege teilzunehmen.

Nach meiner Verwundung wurde ich 1919 aus dem Heeresdienst entlassen und studierte dann an der Universität Breslau Naturwissenschaften, speziell Chemie.

Im Februar 1921 bestand ich das unorganische, im November 1921 das organische Verbandsexamen. Meine gleich darauf begonnene Doktorarbeit wurde im Januar 1923 beendet.

Referent: Professor Dr. Julius Meyer.

Rigorosum: 14. Februar 1923.

Ueber die Aehnlichkeit zwischen Schwefelsäure und Selensäure in ihrem Verhalten als solche und auch in den verschiedensten Verbindungen liegen mehrere Arbeiten von Jul. Meyer und seinen Mitarbeitern vor [Jul. Meyer und V. Stateczny Z. anorg. Ch. **122,** 1 (1922)].

Als Fortsetzung der Arbeit von H. Moldenhauer [Dissertation Breslau 1921 und Z. anorg. Ch. **118,** 24 (1921)] über einkernige Kobaltiselenate wurden von mir mehrkernige Kobaltiselenate dargestellt und mit den entsprechenden Kobaltisulfaten verglichen.

Es gelang im allgemeinen, diese nach den Verfahren darzustellen, die A. Werner (A **375,** 1, (1910)) für die Darstellung mehrkerniger Sulfate ausgearbeitet hat. Jedoch zeigte es sich, daß die Bildungsfreudigkeit der Selenate wesentlich hinter derjenigen der Sulfate zurückbleibt. In einzelnen Reihen mehrkerniger Kobaltammine, deren Sulfat wohl bekannt ist, gelang die Darstellung des Selenats überhaupt nicht.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Jedoch konnte im allgemeinen gezeigt werden, daß eine große Aehnlichkeit zwischen dem Sulfat- und dem Selenatrest auch in dieser Stoffklasse besteht.

Es gelang auch, die Se O_4-Gruppe als Brücke zwischen swei Kobaltatome an Stelle der SO_4-Gruppe einzuführen znd das Oktammin-μ-selenato-amino-dikobaltinitrat darzuutellen.

Die Darstellung erfolgt entweder durch Luftoxydation von Kobaltosalzen, wie die Gewinnung des Dekammin-peroxo-dikobaltiselenats $[(NH_3)_5 Co O_2 Co (NH_3)_5] (Se O_4)_2$ aus einer ammoniakalischen Kobaltoselenatlösung durch Durchsaugen von Luft zeigt, oder durch Synthese aus einkernigen Kobaltiamminen; so kann man vom Aquohydroxotetramminkobaltisalz durch Entwässerung zum Oktammindioldikobaltiselenat $[(NH_3]_4 Co {}^{OH}_{OH} Co (NH_3)] (SeO_4)_2 + 2H_2O$ gelangen.

Zu Versuchen dieser Art wurden zwei einkernige Kobaltiselenate benötigt, die bisher nicht bekannt waren.

So gelang die Darstellung des Chlorodiaquotriamminkobaltiselenats $[Cl (H_2O)_2 Co (NH_3)_3] Se O_4$ und des eben erwähnten Aquohydroxotetramminkobaltiselenats

$$[(H_2O) (OH) Co (NH_3)_4] Se O_4.$$

Am häufigsten wird jedoch der dritte Weg eingeschlagen: Die Darstellung aus anderen mehrkernigen Salzen. Hierzu sei als Beispiel die Darstellung von Oktammin-μ-sulfato-aminodikobaltiselenat $[(NH_3)_4 Co\text{-}^{SO4}_{NH2} Co(NH_3)_4] (Se O_4)_2$ erwähnt. das man aus dem Oktammin-μ-amino-ol-dikobaltisalz durch Einwirkung von Schwefelsäure erhält.

Wenn auch die letzte Art der Verfahren die weitaus langwierigste ist, wobei auch die Größe der Ausbeuten oft sehr zu wünschen übrig läßt, so gelangt man doch zu den meisten mehrkernigen Verbindungen nur auf diesem Wege.

Die Konstitution der Salze ergab sich mit Sicherheit aus ihren charakteristischen Farben, ihren Kristallformen, ihren Darstellungsweisen, die — wie erwähnt — denen der Sulfate sehr ähnlich sind, sowie aus der Analyse ihrer Bestandteile.

Auch die Reaktionsfähigkeit gegen die verschiedenen Reagenzien ist ein vollkommenes Hilfsmittel zur Aufklärung der Konstitution.

So ist die Entwickelung von Sauerstoff beim Uebergießen der Stoffe mit Wasser ein eindeutiger Beweis dafür, daß die O_2-Gruppe die Brücke zwischen zwei Kobaltatomen bildet.

Eine äußerst wichtige Stütze für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution ist ferner das Ergebnis der Spaltungen zu einkernigen Kobaltsalzen, die durch Behandlung der mehrkernigen Salze mit verschiedenen Säuren und Säuregemischen in verschiedenen Konzentrationen erfolgen.

So läßt sich das Oktammin-μ-amino-ol-dikobaltiselenat zu einem Tetrammin und einem Pentamminsalz spalten, eine Tatsache, aus der wertvolle Schlüsse über die Verteilung der Ammoniakgruppen im Komplex des mehrkernigen Salzes gezogen werden können.

Im Verlaufe der Arbeit wurden folgende Stoffe dargestellt:

1. Dekammin-peroxo-Dikobaltiselenat
   $[(NH_3)_5\,Co\,O_2\,Co\,(NH_3)_5]\,(Se\,O_4)_2$.
2. saures Dekammin-peroxo-Dikobalselenat, Monohydrat und Pentahydrat:
   $[(NH_3)_5\,Co\,O_2\,Co\,(NH_3)_5]\,(HSe\,O_4)_4$ 1 und 5 $H_2\,O$.
3. Anhydro-oxy-dekamminkobalti-kobalteselenat:
   $[(NH_3)_5\,Co\,O_2\,Co\,(NH_3)_5]_2\,(Se\,O_4)_5$, 8 $H_2\,O$.
4. Hexammintriol-dikobaltiselenat:
   $[(NH_3)_3\,Co\,(OH)_3\,Co\,(NH_3)_3]_2\,(Se\,O_4)_3$, 6 $H_2\,O$.
5. Dodekammin-hexol-tetrakobaltiselenat:
   $\{Co\,[{}^{OH}_{OH}Co(NH_3)_4]_3\}\,(Se\,O_4)_3$.
6. Oktammindioldikobaltiselenat
   $[(NH_3)_4\,Co\,{}^{OH}_{OH}\,Co\,(NH_3)_4]\,(Se\,O_4)_2$, 2 H_2O.
7. Oktammin-μ-amino-ol-dikobaltiselenat:
   $[(NH_3)_4\,Co\,{}^{OH}_{NH_2}Co\,(NH_3)_4]\,(SeO_4)_2$.
8. Oktammin-μ-sulfato-amino-dikobaltiselenat:
   $[(NH_3)_4\,Co\,{}^{SO_4}_{NH_2}\,Co\,(NH_3)_4]\,(SeO_4)_2$.
9. Chloro-aquo-oktammin-μ-amino-dikobaltiselenat:
   $[Cl\,(NH_3)_4\,Co\,NH_2\,Co\,(NH^3)_4\,(H_2\,O)]\,(Se\,O_4)_2$
10. Oktammin-μ-amino-peroxo-dikobaltiselenat:
    $[(NH_3)_4\,Co\,{}^{NH_2}_{O_2}\,Co\,(NH_3)_4]_2\,(Se\,O_4)_3$.
11. Dekammin-μ-amino-dikobaltiselenat:
    $[(NH_3)_5\,Co\,NH_2\,Co\,(NH_3)_5]_2\,(SeO_4)_5$.
12. Oktammin-μ-selenato-amino-dikobaltinitrat:
    $[(NH_3)_4\,Co\,{}^{SeO_4}_{NH_2}\,Co\,(NH_3)_4]\,NO_3)_3$.
13. Chlorodiaquotriamminkobaltiselenat:
    $[Cl\,(H_2O)_2\,Co\,(NH_3)_3]\,Se\,O_4$.
14. Aquohydroxotetramminkobaltiselenat:
    $[{}^{H_2O}_{OH}\,Co\,(NH_3)_4]\,Se\,O_4$.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.